

訂正有り

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-3474

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)1月9日

H 01 L 31/04

7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄膜電池用金属基板材

⑯ 特 願 昭59-123984

⑰ 出 願 昭59(1984)6月15日

⑱ 発 明 者 橋 本 彰 夫 吹田市南吹田2-19-1 住友特殊金属株式会社吹田製作
所内

⑲ 発 明 者 西 郷 恒 和 吹田市南吹田2-19-1 住友特殊金属株式会社吹田製作
所内

⑳ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

㉑ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜電池用金属基板材

2. 特許請求の範囲

1 ステンレス鋼板または冷延鋼板の片面または両面に、非金属介在物の大きさが $1.0\mu\text{m}$ 以下の内質良好なステンレス、Ni、Al、Agのうち1種からなる厚さ $200\mu\text{m}$ 以下の圧着層を有することを特徴とする薄膜電池用金属基板材。

3. 発明の詳細な説明

産業分野

この発明は、太陽電池用を始めとする、卓上電源機用、腕時計、ラジオ用等の各種用途に使用される厚さ 0.1mm 以下の薄膜よりなる薄膜電池用、特に気相成長による薄膜電池用金属基板材に関する。

背景技術

薄膜電池として代表的な太陽電池を例に説明すると、太陽電池は、新しい規模のエネルギー源の一方として注目され、高効率、大容量化を目標

に、低エネルギー化、低コスト化による製造方法が種々開発されている。

当初、太陽電池用基板には、シリコン単結晶が使用され、PN接合を形成後その表面に裏面電極を、表面に透明電極及び反射防止膜を被着した電池構造のものが開発されたが、シリコン単結晶は製造コストが非常に高価なため、特殊用途に限定されていた。

太陽電池はその作動上、シリコン単結晶の活性領域は、数 μm であり、またシリコン単結晶の電池製造時の拡散における温度が 1000°C ～ 1500°C と高温を必要とする。

これに対して、アモルファスシリコンは 300°C 以下の温度で基板上に気相成長により形成させることができ、さらに、太陽電池の基本構成のP形膜-i形膜-n形膜接合を容易に形成できることから、シリコン単結晶の代替材として注目され、アモルファスシリコン薄膜を使用した太陽電池がその製造工程の簡素化とともに製造コストの低減化により、新しい展開がなされている。

かかる太陽電池の基板材としては、従来、ガラスが多用されてきたが、ガラスは曲げ強度が低いため、曲げ加工を必要とする用途の太陽電池用基板材には不適であった。

そこで、曲げ強度が高く、各種曲げ加工ができ、曲げ加工を必要とする用途の太陽電池として用いられると共に、その製造工程中において、従来のパッチ処理に対して、曲げ加工ができるために帯状のまま連続的に処理できるステンレス鋼板、冷延鋼板等の金属基板材は、上記の電池製造工程の合理化、生産能率向上に多大の利点を有している。

この金属基板材を使用した電池製造工程において、該基板材にアモルファスシリコンを形成する方法としては、気相成長による方法が採用されている。

一例として、グロー放電法により金属基板材上にアモルファスシリコンを形成する方法を説明すると、帯状金属基板が通過する減圧下の反応室に、原料ガスのシランガス (SiH_4) を導入し、反応室

内の電極間で高周波プラズマ放電し、高周波により励起される高エネルギーの電子は上記原料ガスに衝突し、該ガスの分解及び活性化されたガス間同士の反応により、金属基板表面上にアモルファスシリコンが気相析出して成長する。

ところが、従来の金属基板材表面には、機械的表面疵や基板材内の介在物等による内質疵があり、これらの疵によって気相析出成長したアモルファスシリコンは、該基板表面上に均一に形成されず、金属基板材と最外面の透明電極が短絡し、太陽電池の致命的欠陥となる。

以上、太陽電池を例に取り説明したが、金属基板材の上に厚み $0.1\mu\text{m}$ 以下の薄膜をもってなる薄膜電池にとって、金属基板材のかかる疵は同様に致命的欠陥となる。

かかる金属基板材表面の表面疵を除去するため、表面研削あるいは表面研磨方法が実施されるが、介在物等による内質疵は機械的除去方法では除去できず、金属基板材内の非金属介在物の減少に関して種々検討されているが、大型介在物を除去し、

$1\mu\text{m}$ 以下程度の微小介在物、特に致命的欠陥を生じないように介在物の全てを $1.0\mu\text{m}$ 以下にすることは困難で、かつ多大のコスト高を招来する問題があった。

発明の目的

この発明は、かかる現状に鑑み、表面疵が皆無で安価な、薄膜電池用金属基板材を目的としている。

発明の開示

すなわち、この発明は、ステンレス鋼板または冷延鋼板の片面または両面に、非金属介在物の大きさが $1.0\mu\text{m}$ 以下の内質良好なステンレス、Ni、Al、Ag のうち1種からなる厚さ $200\mu\text{m}$ 以下の圧着層を有することを特徴とする薄膜電池用金属基板材である。

この発明は、金属基板材表面上上記の圧着層を設けることにより、金属基板表面の機械的疵及び非金属介在物等による内質疵の表面露出が防止でき、薄膜電池製造時、金属基板表面に均一な薄膜を形成せしめ、平滑平面を有し、太陽電池を始め

多種用途の薄膜電池用金属基板材に最適となる。特に、気相成長による場合はかかる疵の影響が大きいと、より有効である。

この発明において、金属基板材には、強度・耐食性においてすぐれたステンレス鋼板が好ましいが、表面内質が良好なステンレス、Ni、Al、Ag の圧着層を有することにより、耐食性を付与されるため、冷延鋼板を使用することが可能となる。

また、金属基板材に圧着する金属層は、使用目的等に応じてステンレス、Ni、Al、Ag のいずれかの材質を選定し、基板材の片面あるいは両面に圧着するが、両面圧着の場合は同種金属を圧着するほか、異種金属を用いるのもよい。

この金属基板材の厚みは、軽量化のため、 0.5mm 以下が好ましい。

また、この発明における圧着層厚みは、金属基板材表面に圧着したのち、その表面を鏡面加工したとき、基板材表面疵が露出しない程度の厚みとする必要があるが、圧着層の厚みの上限は、経済性を考慮して $200\mu\text{m}$ とする。

この発明における圧着は、熱間加工あるいは、冷間加工のいずれでもよい。

実施例

第1図a図は、Ni圧着層を有しない金属基板材表面の疵の大きさと表面欠陥数との関係図、同b図はNi圧着層を有する金属基板材表面の疵の大きさと表面欠陥数との関係図である。第2図a図、b図は、SUS 304、SUS 430表面上にNi圧着層を有する金属基板材の板厚方向断面における表面欠陥数と疵の大きさとの関係を示す関係図である。

実施例1

金属基板として、板厚 2mm×板幅 200mm寸法からなる、市販のSUS 304、SUS 430の焼鈍し冷延コイルを用いた。

圧着層の金属として、Ni中の非金属介在物の大きさが 1.0 μ m以下となるように、真空高周波溶解炉を用いて、炭素脱酸にて十分精錬した後、真空中で造塊された 250mm×200mm×高さ 500mm寸法の角柱状Ni錠塊を熱間鍛造し、熱間圧延を経て手入した後、冷間圧延により板厚 0.22 mm×板幅

200mmの冷延コイルに仕上げ、連続焼鈍炉で、水素中、1000℃の条件で焼鈍したNiを用いた。

上記金属基板の片面に、上記Ni板を冷間圧延機を用いて冷間圧接したのち、再び水素雰囲気中で、800℃、1時間の焼鈍しを行ない、さらに、冷間圧延して板厚 0.20 mmのこの発明による薄膜電池用基板材に仕上げた。得られた金属基板の圧着層厚みは20 μ mであった。

比較基板材として、板厚 2mm×板幅 200mm寸法からなる、市販のSUS 304、SUS 430の焼鈍し冷延コイルをそのまま板厚 0.20 mmまで冷間圧延したものを用いた。

上記のこの発明による基板材コイルと比較材コイルについて、長手方向の10箇所より、長さ10mm×幅 200mmの試料を各 2枚採取した。

上記10箇所より 2枚ずつ採取したうちの 1枚は、光学顕微鏡（倍率 600倍）で長さ 5mm×幅 200mmの試料について表面疵の大きさ及びその数を測定した。その測定結果は第1図に示す。

また、採取試料のもう一方は、板幅方向に 3等

分し、フェノール樹脂中に埋め込み、 Al_2O_3 粉末にてバフ研磨した後、その断面の非金属介在物の大きさ、数を測定し、板厚方向での欠陥の分布を調べた。結果は第2図に示す。

第1図及び第2図より明らかな如く、Ni圧着層の被着前の金属基板は、表面に多数の欠陥を有しているが、この発明による金属基板は、薄膜電池において特に問題となる 1.0 μ mより大きい表面疵の露出が完全に防止されていることが分る。

実施例2

金属基板として、板厚 2mm×板幅 200mm寸法からなる、市販のSUS 304、SUS 430の焼鈍し冷延コイルを用いた。

圧着層の金属として、非金属介在物の大きさが 1.0 μ m以下となるように、真空高周波溶解炉を用いて、溶解した母材をさらに消耗電極式真空アーク再溶解炉で再溶解し、造塊したSUS 430錠塊を熱間鍛造し、熱間圧延を経て手入した後、冷間圧延により板厚 0.22 mm×板幅 200mmの冷延コイルに仕上げ、連続焼鈍炉で、水素中、1000℃の条

件で焼鈍したSUS 430を用いた。

上記金属基板の片面に、上記ステンレス板を冷間圧延機を用いて冷間圧接したのち、再び水素雰囲気中で、900℃、1時間の焼鈍しを行ない、さらに、冷間圧延して板厚 0.10 mmのこの発明による薄膜電池用基板材に仕上げた。得られた金属基板の圧着層厚みは10 μ mであった。

上記のこの発明による基板材コイルについて長手方向の10箇所より、長さ10mm×幅 200mmの試料を各 2枚採取した。

上記10箇所より 2枚ずつ採取したうちの 1枚は、光学顕微鏡（倍率 600倍）で長さ 5mm×幅 200mmの試料について表面疵の大きさ及びその数を測定し、採取試料のもう一方は、板幅方向に 3等分し、フェノール樹脂中に埋め込み、 Al_2O_3 粉末にてバフ研磨した後、その断面の非金属介在物の大きさ、数を測定し、板厚方向での欠陥の分布を調べた。

実施例1と同様の結果が得られ、この発明による金属基板は、薄膜電池において特に問題となる 1.0 μ m以上の表面疵の露出が完全に防止されてい

る。

実施例3

金属基板材として、市販のC 0.1%の冷延鋼板で、板厚 1.80 mm×板幅 200mmの焼鈍された冷延コイルを用いた。

圧着層の金属として、非金属介在物の大きさが 1.0 μ m以下となるように、真空高周波溶解炉を用いて、溶解した母材をさらに消耗電極式真空アーク再溶解炉で再溶解し、造塊したSUS 430鋳塊を熱間鍛造し、熱間圧延を経て手入した後、冷間圧延により板厚 0.22 mm×板幅 200mmの冷延コイルに仕上げ、連続焼鈍炉で、水素中、1000℃の条件で焼鈍したSUS 430を用いた。

上記金属基板の両面に、上記ステンレス板を冷間圧延機を用いて冷間圧接したのち、再び水素雰囲気中、900℃、1時間の焼鈍しを行ない、さらに、冷間圧延して板厚 0.10 mmのこの発明による薄膜電池用基板材に仕上げた。得られた金属基板の圧着層厚みは10 μ mであった。

上記のこの発明による基板材コイルについて長

セラミックフィルターを通して鋳込み、造塊されたAl鋳塊を、熱間圧延を経て手入した後、冷間圧延により板厚 0.04 mm×板幅 200mmの冷延コイルに仕上げたAl板を用いた。

上記金属基板の片面に、上記アルミ板を冷間圧延機を用いて冷間圧接し、板厚 0.1mmのこの発明による薄膜電池用基板材に仕上げた。得られた金属基板の圧着層厚みは 9 μ mであった。

上記のこの発明による基板材コイルについて長手方向の10箇所より、長さ10mm×幅 200mmの試料を各 2枚採取した。

上記10箇所より 2枚ずつ採取したうちの 1枚は、光学顕微鏡（倍率 600倍）で長さ 5mm×幅 200mmの試料について表面疵の大きさ及びその数を測定し、採取試料のもう一方は、板幅方向に 3等分し、フェノール樹脂中に埋め込み、 Al_2O_3 粉末にてバフ研磨した後、その断面の非金属介在物の大きさ、数を測定し、板厚方向での欠陥の分布を調べた。

実施例1と同様の結果が得られ、この発明による金属基板は、薄膜電池において特に問題となる

手方向の10箇所より、長さ10mm×幅 200mmの試料を各 2枚採取した。

上記10箇所より 2枚ずつ採取したうちの 1枚は、光学顕微鏡（倍率 600倍）で長さ 5mm×幅 200mmの試料について表面疵の大きさ及びその数を測定し、採取試料のもう一方は、板幅方向に 3等分し、フェノール樹脂中に埋め込み、 Al_2O_3 粉末にてバフ研磨した後、その断面の非金属介在物の大きさ、数を測定し、板厚方向での欠陥の分布を調べた。

実施例1と同様の結果が得られ、この発明による金属基板は、薄膜電池において特に問題となる 1.0 μ mより大きい表面疵の露出が完全に防止されている。

実施例4

金属基板として、板厚 2mm×板幅 200mm寸法からなる、市販のSUS 304、SUS 430の焼鈍し冷延コイルを用いた。

圧着層の金属として、非金属介在物の大きさが 1.0 μ m以下となるように、真空高周波溶解炉を用いて、真空下で溶解し、非金属介在物除去のため

1.0 μ mより大きい表面疵の露出が完全に防止されている。

実施例5

金属基板として、市販のSUS 304の塊状のものを切削し、板厚95mm×幅 200mm×長さ 500mmに仕上げたSUS 304板を用いた。

圧着層の金属として、非金属介在物の大きさが 1.0 μ m以下となるように、真空高周波溶解炉を用いて、溶解した母材をさらにエレクトロスラグ再溶解炉で再溶解し、造塊したSUS 304鋳塊を熱間鍛造し、熱間圧延を経て手入した後、冷間圧延により板厚 5mm×幅 200mm×長さ 500mmの板に仕上げたSUS 304板を用いた。

上記基板用SUS 304と内質のすぐれた圧着層用SUS 304板を密着させ、密着面が酸化しないように、端面部をアルゴンガス雰囲気中、電極ワイヤにSUS 304を用いたMIG溶接により完全に溶着した。

その後、一体化した上記の板を熱間圧延して表面を手入し、冷間圧延機により、板厚 0.50 mm

で冷間圧延してこの発明による薄膜電池用基板材に仕上げた。得られた基板材の圧着層厚みは $25\mu\text{m}$ であった。

上記のこの発明による基板材コイルについて長手方向の10箇所より、長さ 10mm ×幅 200mm の試料を各2枚採取した。

上記10箇所より2枚ずつ採取したうちの1枚は、光学顕微鏡(倍率600倍)で長さ 5mm ×幅 200mm の試料について表面疵の大きさ及びその数を測定し、採取試料のもう一方は、板幅方向に3等分し、フェノール樹脂中に埋め込み、 Al_2O_3 粉末にてバフ研磨した後、その断面の非金属介在物の大きさ、数を測定し、板厚方向での欠陥の分布を調べた。

実施例1と同様の結果が得られ、この発明による金属基板は、薄膜電池において特に問題となる $1.0\mu\text{m}$ より大きい表面疵の露出が完全に防止されている。

以上の実施例から明らかなように、この発明による基板材は、表面欠陥がなく、安価に平滑平面が得られるもので、アモルファスシリコン太陽電

池を代表とする薄膜電池用、特に、気相成長による薄膜電池用に最適な基板材を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

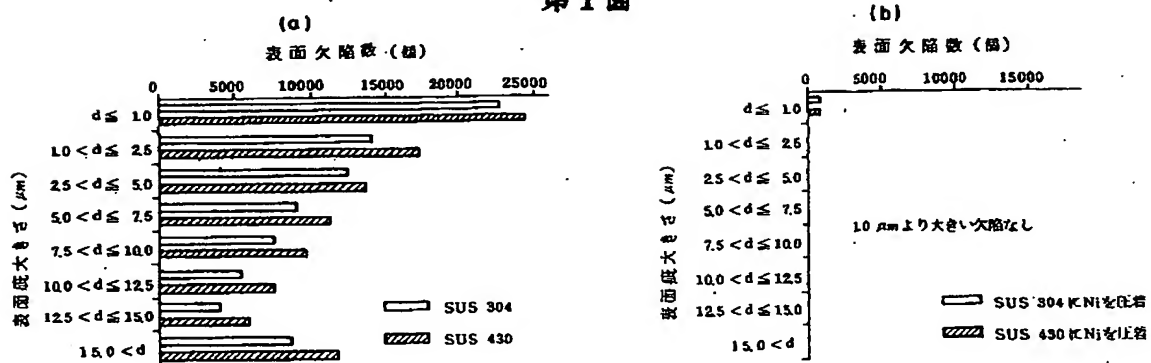
第1図a図は、Ni圧着層を有しない金属基板材表面の疵大きさと表面欠陥数との関係図、同b図はNi圧着層を有する金属基板材表面の疵大きさと表面欠陥数との関係図である。第2図a図、b図は、SUS 304、SUS 430表面上にNi圧着層を有する金属基板材の板厚方向断面における表面欠陥数と疵大きさとの関係を示す関係図である。

出願人 住友特殊金属株式会社

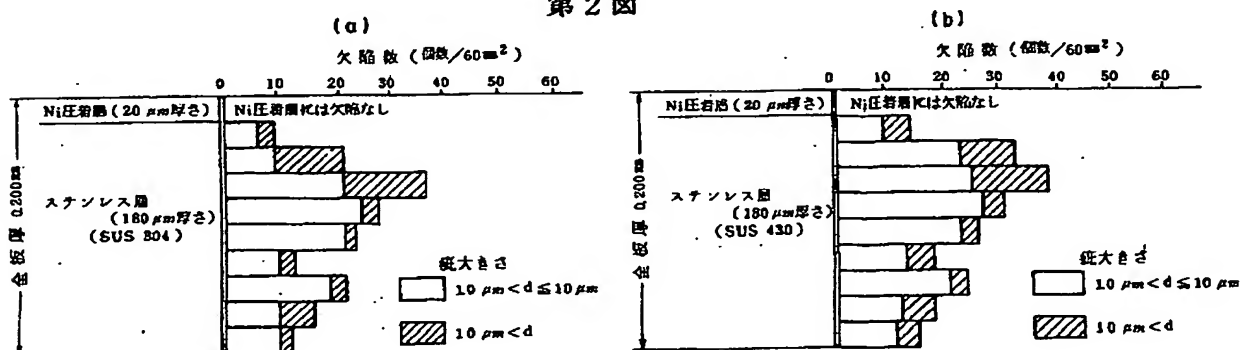
代理人 押田良久



第1図



第2図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和59年特許願第123984号(特開昭61-3474号, 昭和61年1月9日発行 公開特許公報 61-35号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1 (?)

昭和62年 5月30日

特許庁長官 殿



Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
H01L 31/04		6851-5F

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第123984号

2. 発明の名称

薄膜電池用金属基板材

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目22番地

名称 住友特殊金属株式会社

4. 代理人

居所 東京都中央区銀座3-3-12銀座ビル(561-0274)

氏名 (7390) 弁理士 押田 良久

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり



1. 本願明細書の第7頁13行の「焼鈍し」を「焼鈍した」と補正する。
2. 同明細書第8頁5行の「焼鈍しを」を「焼鈍を」と補正する。
3. 同明細書第8頁10から11行の「焼鈍し」を「焼鈍した」と補正する。
4. 同明細書第9頁12行の「焼鈍し」を「焼鈍した」と補正する。
5. 同明細書第11頁16行の「焼鈍しを」を「焼鈍を」と補正する。
6. 同明細書第12頁16行の「焼鈍し」を「焼鈍した」と補正する。